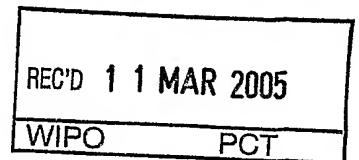




PCT/FR2004/003327



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE'.

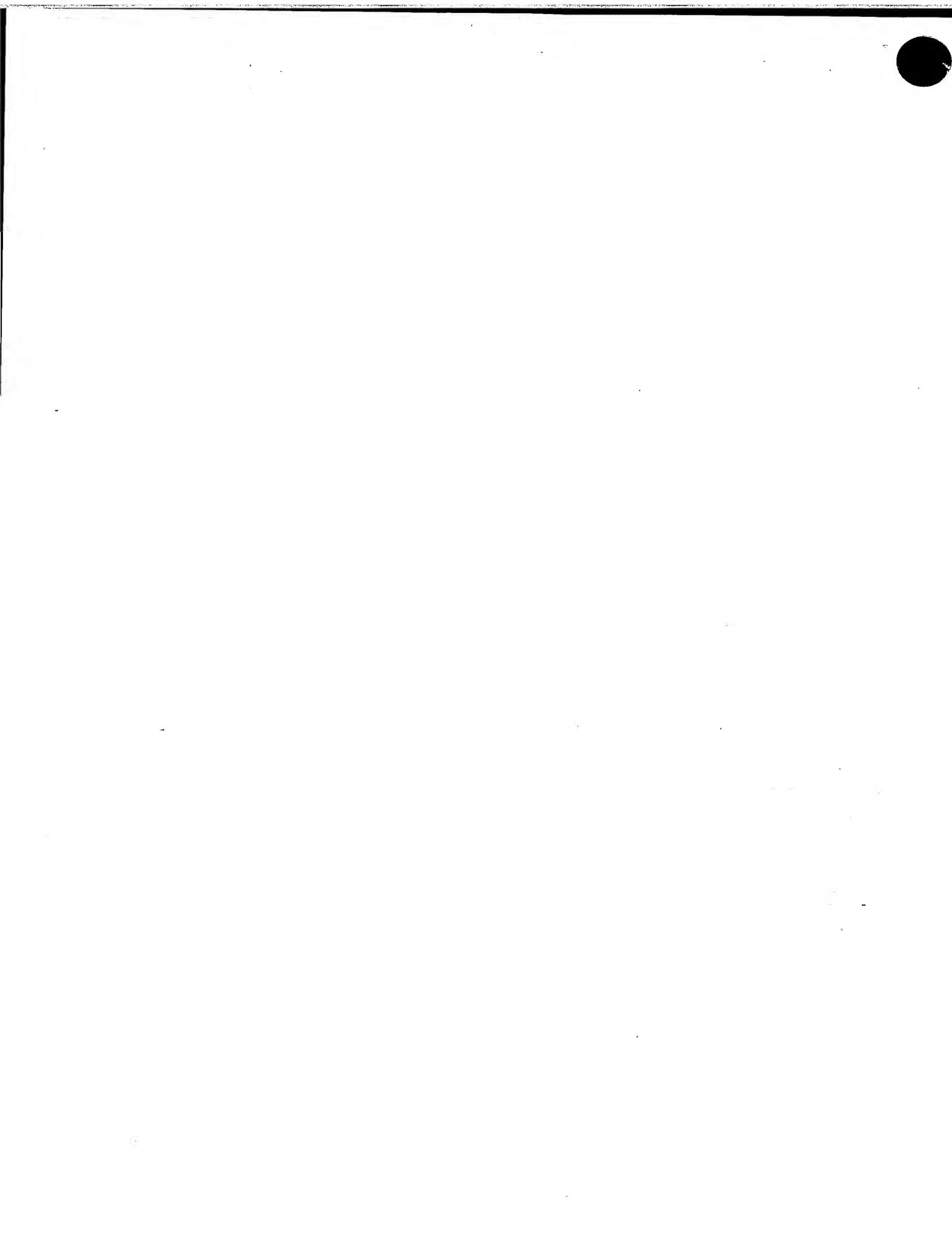
Martine PLANCHE

#### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)





INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

INPI Direct 0 825 83 85 87  
0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

1er dépôt

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*03

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

**23 DEC 2003**

LIEU

**69 INPI LYON**

N° D'ENREGISTREMENT

**0315286**

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

**23 DEC. 2003**

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE  
PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier

(facultatif) AC/DL BFF 03P0579 (R03178)

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

**CABINET LAVOIX**  
2 Place d'Estienne d'Orves  
75 441 PARIS CEDEX 09

Confirmation d'un dépôt par télécopie

N° attribué par l'INPI à la télécopie

### 2 NATURE DE LA DEMANDE

Demande de brevet

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de certificat d'utilité

Demande divisionnaire

*Demande de brevet initiale*

*ou demande de certificat d'utilité initiale*

Transformation d'une demande de  
brevet européen *Demande de brevet initiale*

N° Date

N° Date

N° Date

### 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Composition polyorganosiloxane monocomposante réticulant en élastomère silicone

### 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date  N°

Pays ou organisation

Date  N°

Pays ou organisation

Date  N°

S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

### 5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

Personne morale

Personne physique

Nom  
ou dénomination sociale

**RHODIA CHIMIE**

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile  
ou  
siège

Rue

26 Quai Alphonse Le Gallo  
**9 12 15 12** BOULOGNE-BILLANCOURT  
FRANCE

Code postal et ville

Pays

Nationalité

Française

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

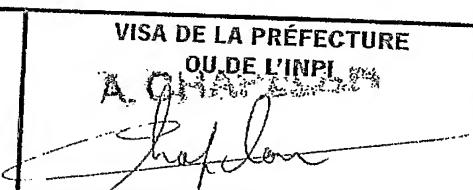
Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES	Réervé à l'INPI
DATE	23 DEC 2003
LIEU	69 INPI LYON
N° D'ENREGISTREMENT	0315286
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		DB 540 W / 210502
Nom Prénom Cabinet ou Société N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		CABINET LAVOIX
Adresse	Rue	2 Place d'Estienne d'Orves
	Code postal et ville	[7 5 4 4 11] PARIS CEDEX 09
	Pays	FRANCE
Nº de téléphone (facultatif)		01 53 20 14 20
Nº de télécopie (facultatif)		01 53 20 14 91
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b> Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b> Établissement immédiat ou établissement différé		
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		
<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b> <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition.) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [_____]		
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b> <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) CABINET LAVOIX Mandataire Alain COLOMBET CPI N° 95-0306		 <b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 

Le domaine de l'invention est celui des mastics silicones monocomposants, stables au stockage en l'absence d'humidité, et réticulant par polycondensation à température ambiante (par exemple 5 à 35°C) et en présence d'eau (par exemple humidité ambiante) pour conduire à des élastomères adhérant sur divers supports.

Les formulations des élastomères réticulant par polycondensation font généralement intervenir une huile silicone, généralement polydiméthylsiloxane (PDMS), à terminaisons hydroxylées, éventuellement pré-fonctionnalisées par un silane de façon à présenter des extrémités  $-Si(OR)_a$ , un réticulant  $R_bSi(OR')_{4-b}$ , où 10  $b < 3$ , un catalyseur de polycondensation, classiquement un sel d'étain ou un titanate d'alkyle, une charge de renfort et d'éventuels autres additifs comme des charges de bourrage, des promoteurs d'adhérence, des colorants, des agents biocides, etc. Lors de la réticulation, l'humidité atmosphérique permet la réaction de polycondensation, qui conduit à la formation du réseau élastomérique.

15 Ces élastomères peuvent être utilisés dans un large domaine d'application, comme le collage, l'étanchéité et le moulage. Ils sont notamment utilisés dans le bâtiment, en tant que moyen d'étanchéification, de jointoiement et/ou d'assemblage.

Ces élastomères silicones monocomposants à extrémités  $-Si(OR)_a$  sont 20 parfois désignés sous l'appellation élastomères alcoxy. Le principal problème rencontré avec ces élastomères est la stabilité du produit lors du stockage : le catalyseur à l'étain est responsable d'un vieillissement prématûr des compositions. Nombre de travaux ont été menés dans ce domaine pour tenter d'accroître la stabilité ou de conférer des propriétés particulières au catalyseur : 25 EP-A-1 108 752, EP-A-0 885 933, WO-A-03/018691, WO-A-03/035761, US-A-4 554 338, US-A-5 519 104 et US-A-4 749 766.

Des catalyseurs de polycondensation classiques comprennent des composés de dialkylétain, notamment des dicarboxylates de dialkylétain tels que le dilaurate et le diacétate de dibutylétain, les composés de titanate d'alkyle tels 30 que le tétrabutyl ou le téraisopropyltitanate, les chélates de titane (EP-A-0 885 933, US-5 519 104, US-A-4,515,932, US-A-4,563,498, US-A-4,528,353).

Des solutions plus complexes ont été proposées, avec des mélanges de catalyseurs, comme dans US-A-4,749,766, qui décrit des mélanges d'un diorganoétain bis(beta-dicétonate) et d'un composé d'organoétain (IV) dépourvu de fonctionnalité beta-dicétonate, pouvant être sélectionné parmi de nombreuses structures chimiques mono-étain, di-étain et distannoxane Des exemples avec le composé classique dilaurate de di-n-butylétain seul ou combiné à un chélate d'étain sont décrits. Lors d'un vieillissement de 329 heures à 70°C, les compositions ne comportant que du dilaurate de di-n-butylétain présentent un réel défaut de stabilité. En revanche, les compositions comprenant les deux espèces catalytiques présentent, dans les mêmes conditions de vieillissement accéléré, une meilleure stabilité.

US-A-5 519 104 décrit aussi des combinaisons de deux catalyseurs à l'étain de la classe des  $R_2Sn$ (dicarboxylates), et notamment l'utilisation simultanée de diacétate et de dilaurate de dibutylétain.

Une autre piste de recherche a été le développement de nouveaux composés de l'étain. EP-A-1 108 752 et WO-A-03/018691 décrivent des composés de l'étain du type  $R_2Sn(OR')_2$  ou  $R_2SnOSn(OR')_2$ .

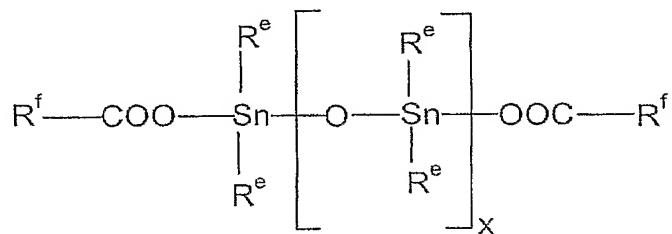
Dès essais conduits par le demandeur à partir du catalyseur classique dilaurate de dibutylétain et de catalyseurs proposés dans EP-A-1 108 752, conduisent ainsi à des compositions qui ne sont pas stables au stockage, et ne permettent donc pas de garantir la réticulation après plusieurs mois de stockage. Il a notamment été constaté une absence de réticulation après 6 mois de stockage.

L'objectif de l'invention a été dès lors de trouver des catalyseurs à l'étain permettant d'obtenir un excellent compromis entre cinétique de réticulation et stabilité au stockage.

Un objectif important était de proposer des catalyseurs susceptibles d'apporter à eux seuls ces propriétés, et donc de pouvoir éviter le recours à des mélanges de catalyseurs, qui augmentent la complexité du procédé et les coûts de production.

Un objectif particulier de l'invention est de proposer des catalyseurs permettant de produire des compositions ayant une stabilité dépassant les 6 mois.

Ces objectifs, ainsi que d'autres, sont atteints par l'utilisation, dans une 5 composition d'élastomère silicone monocomposant alcoxy, d'un catalyseur à l'étain **C** de formule (C) :



formule dans laquelle :

- $R^e$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_8$ , de préférence en  $C_4$ ,
- 10 -  $x$  est 0 ou 1,
- lorsque  $x$  est 1,  $R^f$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en  $C_1-C_{25}$ , de préférence en  $C_1-C_{15}$ , comportant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène, et éventuellement comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther ; peut 15 s'écrire formule **C1** :  $[R^e_2Sn(OOC-R^f)]_2O$ ,
- lorsque  $x$  est 0,  $R^f$ , identiques ou différents, représentent un radical hétéroalkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en  $C_1-C_{25}$ , de préférence en  $C_1-C_{15}$ , comportant un ou plusieurs O, et éventuellement 20 comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther ; peut s'écrire formule **C2** :  $R^e_2Sn(OOCR^f)_2$ .

le catalyseur étant présent en quantité correspondant à de 0,05 à 0,35 mmol d'étain pour 100 g de composition, de préférence de 0,15 à 0,32.

Les catalyseurs suivants constituent chacun des modes de réalisation 25 préférés ( $Bu = butyl$ ) :

- $[R^e_2Sn(OOC-C_{11}H_{23})]_2O$ , de préférence  $[Bu_2Sn(OOC-C_{11}H_{23})]_2O$

- $R^e_2Sn[OOCCH_2(OCH_2CH_2)_3OCH_3]_2$ , de préférence  $Bu_2Sn[OOCCH_2(OCH_2CH_2)_3OCH_3]_2$
  - $R^e_2Sn(OOCCH=CHCOOR)_2$ , de préférence  $Bu_2Sn(OOCCH=CHCOOR)_2$ , R étant un radical alkyl en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, éventuellement ramifié ; il peut s'agir d'un mélange de telles molécules comportant des radicaux R ayant des nombres de C différents, compris entre 2 et 8.
- 5 L'utilisation de l'un de ces catalyseurs dans les proportions ci-dessus définies permet d'obtenir à elle seule un excellent compromis entre cinétique de réticulation et stabilité au stockage, avec par exemple la production de

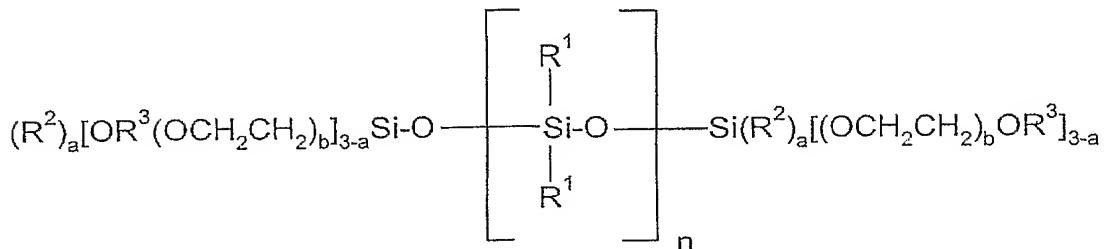
10 compositions ayant une stabilité dépassant les 6 mois, c'est-à-dire que ces compositions, après un stockage de longue durée, sont encore capables de réticuler convenablement. Bien entendu, l'utilisation dans une même composition d'un mélange d'au moins deux d'entre eux reste dans le cadre de l'invention.

La préparation des composés organiques de l'étain est connue. On peut 15 citer les références suivantes : Main Group Metal Chemistry, 25(10), 635-642, 2002 ; Journal of Organometallic Chemistry, 430(2), 167-73, 1992; Journal of Organometallic Chemistry, 412(1-2), 39-45, 1991; Journal of Organometallic Chemistry, 372(2), 193-9, 1989; Tetrahedron, 45(4), 1219-29, 1989; Journal of Organometallic Chemistry, 311(3), 281-8, 1986 ; Synthesis and Reactivity in 20 Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 32(8), 1373-1392, 2002 ; Chinese Journal of Chemistry, 19(11), 1141-1145, 2001; Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 30(9), 1715-1729, 2000; Zeitschrift für Kristallographie, 214(11), 758-762, 1999; Applied Organometallic Chemistry, 7(1), 39-43, 1993; Journal of Organometallic Chemistry, 430(2), 139-48, 1992, GB-A-1 25 009 368.

L'invention a donc pour objet une composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante stable au stockage en l'absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, composition comprenant au moins un polyorganopolysiloxane POS linéaire réticulable, une charge minérale et un 30 catalyseur de réticulation tel que décrit ci-dessus en quantité correspondant à de 0,05 à 0,35 mmol d'étain pour 100 g de composition, de préférence de 0,15 à 0,32.

Dans un mode de réalisation préféré, ladite composition est caractérisée en ce qu'elle comprend :

- A- au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable A de formule (A):



5

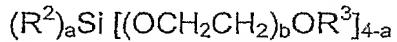
dans laquelle :

- les substituants  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclique ou aromatique ;
- 10 - les substituants  $\text{R}^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclique ou aromatique ;
- les substituants  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$  ou un cycloalkyle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_8$
- 15 -  $n$  a une valeur suffisante pour conférer au POS A une viscosité dynamique à  $25^\circ\text{C}$  allant de 500 à 1.000.000 mPa.s ;
- $a$  est zéro ou 1 ;
- $b$  est zéro ou 1 ;
- B- éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane B fonctionnalisée par au moins un radical alcoxy  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OR}^3$  avec  $b$  et  $\text{R}^3$  répondant à la définition donnée supra et présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formules  $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$  (motif M),  $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$  (motif D),  $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$  (motif T) et  $\text{SiO}_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, ayant 25 les significations données supra à propos de la formule (A), ladite résine ayant

une teneur pondérale en radicaux  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OR}^3$  allant de 0,1 à 10 %, étant entendu qu'une partie des radicaux  $\text{R}^1$  sont des radicaux  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OR}^3$ ;

- C- un catalyseur de réticulation selon l'invention;
- D- éventuellement au moins un réticulant D de formule :

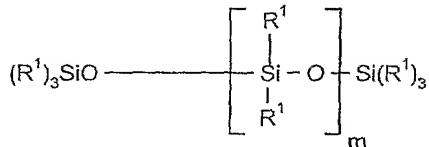
5.



avec  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , a et b tels que définis ci-dessus,

- E- éventuellement au moins un polydiorganosiloxane E linéaire non réactif et non fonctionnalisé de formule :

10



dans laquelle :

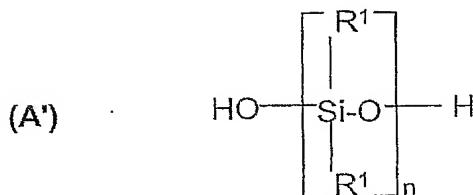
15

- les substituants  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane A ;
- m a une valeur suffisante pour conférer au polymère E une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;
- F- une charge minérale F, notamment charge de renfort et/ou de bourrage, de préférence à base de silice ;
- H- éventuellement au moins un agent auxiliaire H.

La composition selon l'invention correspond à une forme de réalisation dans laquelle le constituant essentiel, à savoir le POS A est fonctionnalisé au niveau de ses extrémités par des radicaux alcoxy. Ces POS A fonctionnalisés correspondent à une forme stable en l'absence d'humidité, du mastic monocomposant ici considéré. En pratique, cette forme stable est celle de la composition conditionnée en cartouches hermétiquement fermées, qui seront ouvertes par l'opérateur lors de l'utilisation et qui lui permettront d'appliquer le mastic sur tous les supports souhaités.

L'état de l'art offre différentes voies d'obtention de ces composés. A titre d'exemple, le POS A peut être porteur de fonctions hydroxyles (précurseur hydroxylé A'), et l'on peut faire réagir ces fonctions avec un silane réticulant D

suivant un processus de condensation. Le précurseur hydroxylé A' du POS A fonctionnalisé alcoxy peut être un polydiorganosiloxane  $\alpha,\omega$ -hydroxylé de formule :



5        avec R<sup>1</sup> et n tel que défini ci-dessus dans la formule (A).

L'éventuelle résine POS B fonctionnalisée alcoxy peut être produite de la même façon que le POS A fonctionnalisé alcoxy, par condensation avec un silicone réticulant D porteur de radicaux de fonctionnalisation alcoxy.

Le précurseur de la résine POS B alcoxy peut être une résine POS B' 10 hydroxylée répondant à la définition donnée ci-dessus pour B à la différence qu'une partie des radicaux R<sup>1</sup> correspondent à des OH.

Parmi les auxiliaires H ou additifs particulièrement intéressants pour la composition selon l'invention, on citera les promoteurs d'adhérence et les additifs favorisant la stabilité des compositions.

15        Ainsi la composition POS de mastic monocomposant selon l'invention peut comprendre au moins un promoteur d'adhérence H1 aminé ou non, de préférence un composé organosilicique, de préférence un silane, portant à la fois :

- (1) un ou des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium et
  - (2) un ou des groupes organiques comportant des radicaux choisis dans le groupe des radicaux aminés (ou diaminés), (méth)acrylate, époxy, et/ou alcényle ; à titre d'exemples, on peut utiliser l'un des silanes suivants, ou un mélange d'au moins deux d'entre eux :
- 20           - le 3-aminopropyltriéthoxysilane,
- le beta-aminoéthyl-gamma-aminopropyltriméthoxysilane
- 25           - le beta-aminoéthyl-gamma-aminopropylméthyldiméthoxysilane
- le 3-aminopropyltriméthoxysilane,
- le vinyltriméthoxysilane,
- le 3-glycidyloxypropyl-triméthoxysilane,

- le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane,
- le propyltriméthoxysilane,
- le méthyltriméthoxysilane,

ou des oligomères polyorganosiloxaniques contenant de tels groupes organiques  
5 à une teneur supérieure à 20%.

Elle pourra également comporter un additif de stabilité H2 (en plus de H1 ou non) dont le but sera de réagir avec l'eau résiduelle contenue dans la cartouche ou y ayant pénétré par défaut d'étanchéité de celle-ci. On retiendra de préférence l'hexaméthyldisilazane, le vinyltriméthoxysilane et leur mélange.

10 Pour détailler un peu plus la nature des éléments constitutifs de la composition selon l'invention, il importe de préciser que les substituants R<sup>1</sup> des polymères POS A, des résines B et des polymères E facultatifs peuvent être sélectionnés dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- 15 - les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
- 20 - les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone,

les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle étant particulièrement préférés.

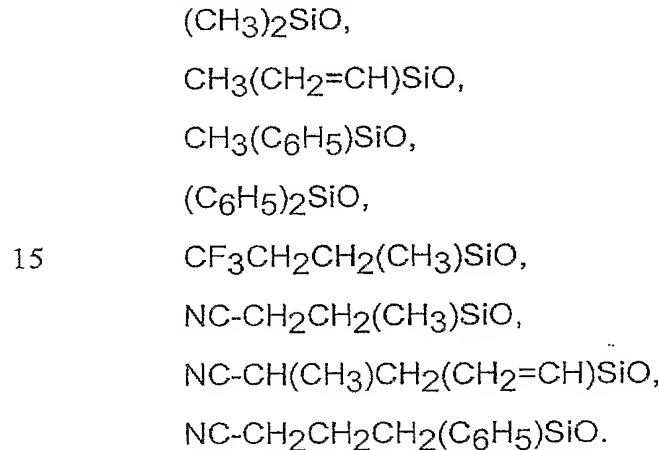
Plus précisément encore, et à titre non limitatif, les substituants R<sup>1</sup> mentionnés ci-dessus pour les polymères POS A et E (facultatifs) comprennent :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle, trifluoro-3,3,3 propyle, trifluoro-4,4,4 butyle, pentafluoro-4,4,4,3,3 butyle,
- 30 - les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, propylcyclohexyle, difluoro-2,3 cyclobutyle, difluoro-3,4 méthyl-5 cycloheptyle,

- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que les radicaux vinyle, allyle, butène-2-yile,
- les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux phényle, tolyle, xylyle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle,
- 5 - les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone tels que les radicaux  $\beta$ -cyanoéthyle et  $\gamma$ -cyanopropyle.

A titre d'exemples concrets de motifs siloxyle D :  $(R^1)_2SiO_{2/2}$  présents dans les diorganopolysiloxanes A et dans les diorganopolysiloxanes non réactifs E

10 facultatifs, on peut citer :



Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut

20 utiliser comme polymères fonctionnalisés A un mélange constitué de plusieurs polymères, qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères fonctionnalisés A peuvent éventuellement comprendre des motifs siloxyle T de formule  $R^1SiO_{3/2}$  et/ou des motifs siloxyles Q :  $SiO_{4/2}$ , dans la

25 proportion d'au plus 1 % (ce % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium). Les mêmes remarques s'appliquent aux polymères E.

Les substituants  $R^1$  des polymères fonctionnalisés A et des polymères E (facultatifs) avantageusement utilisés, du fait de leur disponibilité dans les produits industriels, sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-

hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. Plus avantageusement, au moins 80 % en nombre de ces substituants sont des radiaux méthyle.

On met en oeuvre des polymères fonctionnalisés **A** ayant une viscosité dynamique à 25°C allant de 500 à 1.000.000 mPa.s et, de préférence, allant de 5 2.000 à 200.000 mPa.s.

S'agissant des polymères **E** ( facultatifs), ils présentent une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s et, de préférence allant de 50 à 150.000 mPa.s.

Les polymères **E**, quand on les utilise, peuvent être introduits en totalité ou 10 en plusieurs fractions et à plusieurs stades ou à un seul stade de la préparation de la composition.

Les éventuelles fractions peuvent être identiques ou différentes en termes de nature et/ou de proportions. De préférence, **E** est introduit en totalité à un seul stade.

15 Comme exemples de substituants  $R^1$  des résines POS **B** qui conviennent ou qui sont avantageusement utilisés, on peut citer les divers radicaux  $R^1$  du type de ceux mentionnés nommément ci-avant pour les polymères fonctionnalisés **A**. Ces résines silicones sont des polymères polyorganosiloxanes ramifiés bien connus dont les procédés de préparation sont décrits dans de nombreux brevets.  
20 Comme exemples concrets de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

De préférence, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines POS **B** ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q. De manière plus préférentielle, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les 25 résines TD et MDT fonctionnalisées comprenant au moins 20 % en poids de motifs T et ayant une teneur pondérale en groupement alcoxy allant de 0,3 à 5 %. De manière encore plus préférentielle, on utilise des résines de ce type, dans la structure desquelles au moins 80 % en nombre des substituants  $R^1$  sont des radicaux méthyle. Les groupements alcoxy des résines **B** peuvent être portés par 30 les motifs M, D et/ou T.

Concernant les POS **A** fonctionnalisés et les réticulants **D**, on peut citer à titre d'exemples concrets de substituants  $R^2$  qui conviennent particulièrement, les

mêmes radicaux que ceux mentionnés nommément ci-avant pour les substituants R<sup>1</sup> des polymères A.

S'agissant des substituants R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> constitutifs des radicaux alcoxy, on mentionnera que les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et n-butyle, s'avèrent plus spécialement appropriés.

5 Selon un mode préféré de réalisation de la composition selon l'invention, les radicaux alcoxy utilisé pour la fonctionnalisation du POS initialement hydroxylé sont issus de réticulants silanes D choisis dans le groupe comprenant

	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
10	Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> SiCH <sub>3</sub>
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> SiCH <sub>3</sub>
	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH=CH <sub>2</sub> )
15	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH=CH <sub>2</sub> )
	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> )
	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si[CH <sub>2</sub> -(CH <sub>3</sub> )C=CH <sub>2</sub> ]
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> )
	Si(OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
20	CH <sub>3</sub> Si(OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	(CH <sub>2</sub> =CH)Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .

25 Suivant un mode de réalisation de l'invention, la composition comprenant le POS A et le catalyseur, peut aussi comprendre au moins un réticulant D comme décrit supra.

La charge minérale F peut être constituée de silice amorphe sous forme d'un solide. L'état physique dans lequel se présente la silice est indifférent, c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de micropellets, 30 de granulés ou de billes.

A titre de silice amorphe susceptible d'être mise en œuvre dans l'invention, conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées (ou silices de combustion) connues de l'homme de l'art. Bien entendu, on peut utiliser aussi des mélanges de différentes silices.

5        On préfère les silices de précipitation sous forme de poudre, les silices de combustion sous forme de poudre ou leurs mélanges ; leur surface spécifique BET est généralement supérieure à 40 m<sup>2</sup>/g et, de préférence, comprise entre 100 et 300 m<sup>2</sup>/g ; à titre plus préférentiel, on utilise les silices de combustion sous forme de poudre.

10      Selon une variante, la charge F peut être constituée, en plus ou à la place de la silice, par des charges blanches opacifiantes, telles que des carbonates de calcium, des oxydes de titane ou d'aluminium, voire même par des noirs de fumées.

15      En pratique, les charges F peuvent se présenter sous la forme de produits minéraux et/ou organiques plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1 micron ; parmi les charges préférées figurent le quartz broyé, les silices de diatomées, le carbonate de calcium, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutile, les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, 20 le lithopone, le métaborate de baryum, la poudre de liège, la sciure de bois, les phthalocyanines, les fibres minérales et organiques, les polymères organiques (polytétrafluoroéthylène, polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polychlorure de vinyle).

25      Ces charges peuvent être modifiées en surface, et plus spécialement les charges d'origine minérale, par traitement avec les divers composés organosiliciques ou organiques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolsiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclopolsilazanes (brevets FR 30 1 126 884, FR 1 136 885, FR 1 236 505, GB 1 024 234). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30 % de leur poids de composés organosiliciques.

L'introduction des charges a pour but de conférer de bonnes caractéristiques mécaniques et rhéologiques aux élastomères découlant du durcissement des compositions conformes à l'invention. On peut introduire une seule espèce de charges ou des mélanges de plusieurs espèces.

En combinaison avec ces charges peuvent être utilisés des pigments minéraux et/ou organiques ainsi que des agents améliorant la résistance thermique (sels et oxydes de terres rares tels que les oxydes et hydroxydes cériques) et/ou la résistance à la flamme des élastomères. Parmi les agents améliorant la résistance à la flamme peuvent être cités les dérivés organiques halogénés, les dérivés organiques du phosphore, les dérivés du platine tels que l'acide chloroplatinique (ses produits de réaction avec des alcanols, des éthers-oxydes), les complexes chlorure platineux-oléfines. Ces pigments et agents représentent ensemble au plus 20 % du poids des charges.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la composition POS de mastic monocomposant comporte :

- 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) A,
- de 0 à 30, de préférence de 5 à 15, parties en poids de résine(s) hydroxylée(s) B,
- de 2 à 15, de préférence de 3,5 à 12, parties en poids de réticulant(s) D,
- de 0 à 60, de préférence de 5 à 60, parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) E,
- de 2 à 250, de préférence de 10 à 200, parties en poids de charge à base de silice et/ou de carbonate F, et
- de 0 à 20, notamment de 0,1 à 20, de préférence de 0,1 à 10, parties en poids de promoteur d'adhérence H,

avec au moins un catalyseur selon l'invention, présent en quantité correspondant à de 0,05 à 0,35 mmol d'étain pour 100 g de composition, de préférence de 0,15 à 0,32.

D'autres agents auxiliaires et additifs H usuels peuvent être incorporés à la composition selon l'invention ; ceux-ci sont choisis en fonction des applications dans lesquelles sont utilisées lesdites compositions.

Les compositions conformes à l'invention durcissent à température ambiante et notamment à des températures comprises entre 5 et 35°C en présence d'humidité.

Ces compositions peuvent être employées pour de multiples applications  
5 comme le jointoiement dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage et le collage de matériaux les plus divers (métaux ; matières plastiques comme par exemple le PVC, le PMMA, le polycarbonate ; les caoutchoucs naturels et synthétiques ; bois ; carton ; faïence ; brique ; verre ; pierre ; béton ; éléments de maçonnerie), et ceci aussi bien dans le cadre de l'industrie du bâtiment que dans celui des  
10 industries de l'automobile, de l'électroménager et de l'électronique.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention a également pour objet un élastomère, en particulier élastomère susceptible d'adhérer sur différents substrats, obtenu par réticulation et durcissement de la composition de mastic silicone monocomposante décrite ci-dessus.

15 Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes conformes à la présente invention sont préparées à l'abri de l'humidité en opérant dans un réacteur fermé, muni d'une agitation, dans lequel on peut au besoin faire le vide, puis remplacer éventuellement l'air chassé par un gaz anhydre, par exemple par de l'azote.

20 A titre d'exemples d'appareillages, on peut citer : les disperseurs lents, les malaxeurs à pale, à hélice, à bras, à ancre, les malaxeurs planétaires, les malaxeurs à crochet, les extrudeuses à vis unique ou à plusieurs vis.

L'invention est aussi relative à l'utilisation d'un ou plusieurs catalyseurs C, pour la catalyse des compositions silicone réticulant par polycondensation à température ambiante (par exemple entre 5 et 35°C) et en présence d'eau (par exemple humidité ambiante), par exemple à celle de ces compositions qui sont destinées à produire des élastomères adhérant sur divers supports. Dans le mode de réalisation préféré, ce ou ces catalyseurs sont utilisés seuls pour la catalyse des compositions silicone qui sont spécifiquement décrites *supra*, à savoir  
30 élastomères silicone monocomposant alcoxy.

L'utilisation de ces catalyseurs permet d'obtenir un excellent compromis entre cinétique de réticulation et stabilité au stockage, avec par exemple la

production de compositions ayant une stabilité dépassant les 6 mois, c'est-à-dire que ces compositions, après un stockage de longue durée, sont encore capables de réticuler convenablement. Les exemples qui vont suivre démontrent que ces objectifs sont atteints, et que par exemple, après 6 mois de stockage, les 5 compositions conformes à l'invention sont aptes à réticuler à une vitesse convenable, et à conduire à un élastomère de dureté acceptable.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent.

### EXEMPLES

#### 10 I - Exemple comparatif 1

Dans la cuve d'un mélangeur uniaxial « papillon » sont chargés 724 g d'huile A polydiméthylsiloxane alpha-omega-difonctionnelle ( $\text{SiVi(OMe)}_2$ ) de viscosité d'environ 135000 mPa.s, 300 g d'huile polydiméthylsiloxane alpha-omega-15 triméthylsilylée de viscosité d'environ 100 mPa.s et 36 g de réticulant vinyltriméthoxysilane. L'ensemble est mélangé à 200 Tr/min, pendant 2 min, puis 114 g de silice Aerosil 150 de Degussa sont incorporés à vitesse d'agitation modérée (160 Tr/min), puis plus vive (4 min à 400 Tr/min) pour en achever la dispersion dans le mélange. On ajoute alors 2,88 g de dilaurate de dibutylétain 20 (0,38 mmol d'étain/100 g de produit) et 18 g de 3-aminopropyltriéthoxysilane. Après 4 min de mélange à 400 Tr/min, on diminue la vitesse d'agitation à 130 Tr/min et on dégaze le mélange sous vide à 50 mbar. La préparation est alors transférée dans un récipient pour stockage.

#### 25 II - Exemple comparatif 2

Dans la cuve d'un mélangeur uniaxial « papillon » sont chargés 800 g d'huile A polydiméthylsiloxane alpha-omega-difonctionnelle ( $\text{SiVi(OMe)}_2$ ) de viscosité environ 135000 mPa.s, 240 g d'huile polydiméthylsiloxane alpha-omega-triméthylsilylée de viscosité environ 100 mPa.s et 36 g de réticulant 30 vinyltriméthoxysilane. L'ensemble est mélangé à 200 Tr/min, pendant 2 min, puis 114 g de silice Aerosil 150 de Degussa sont incorporés à vitesse d'agitation

modérée (160 Tr/min), puis plus vive (4 min à 400 Tr/min) pour en achever la dispersion dans le mélange. On ajoute alors 2,6 g de catalyseur A (0,38 mmol d'étain/100 g de produit). Après 4 min de mélange à 400 Tr/min, on diminue la vitesse d'agitation à 130 Tr/min et on dégaze le mélange sous vide à 50 mbar. La

- 5 préparation est alors transférée dans un récipient pour stockage.

Catalyseur A :  $\text{Bu}_2\text{Sn}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]_2$  décrit dans EP-A-1 108 752.

### III - Exemple comparatif 3

- Le même protocole que l'exemple 2 est suivi à la différence près de la nature et  
10 de la quantité de catalyseur : on ajoute 2,12 g de catalyseur B (0,38 mmol d'étain/100 g de produit).

Catalyseur B :  $\text{Bu}_2\text{Sn}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2$  – décrit dans EP-A-1 108 752.

### IV - Exemple comparatif 4

- 15 Le même protocole que l'exemple 2 est suivi à la différence près de la nature et de la quantité de catalyseur : on ajoute 2,64 g de catalyseur C (0,38 mmol d'étain/100 g de produit).

Catalyseur C :  $\{\text{Bu}_2[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7]\text{Sn}\}_2\text{O}$  – décrit dans EP-A-1 108 752.

### V – Résultats pour les exemples 1 à 4 :

Dans le tableau ci-dessous la dureté est mesurée sur une éprouvette de 6 mm d'épaisseur après 1 semaine de réticulation à 23°C, 50% HR (humidité résiduelle)

Essai	Taux d'étain (mmol/100g)	Dureté initiale, Shore A	Perte de dureté après stockage 6 mois, %	Stabilité
Exemple 1	0,38	15	100	Non
Exemple 2	0,38	15	100	Non
Exemple 3	0,38	15	100	Non
Exemple 4	0,38	15	100	Non

Les catalyseurs testés ne conduisent pas à des compositions stables au stockage.

#### VI - Exemple comparatif 5

- 5 Dans la cuve d'un mélangeur uniaxial « papillon » sont chargés 724 g d'huile A polydiméthylsiloxane alpha-omega-difonctionnelle ( $\text{SiVi}(\text{OMe})_2$ ) de viscosité environ 135000 mPa.s, 300 g d'huile polydiméthylsiloxane alpha-omega-triméthylsilylée de viscosité environ 100 mPa.s et 36 g de réticulant type vinyltriméthoxysilane. L'ensemble est mélangé à 200 Tr/min pendant 2 min, puis 10 114 g de silice Aerosil 150 de Degussa sont incorporés à vitesse d'agitation modérée (160 Tr/min), puis plus vive (4 min à 400 Tr/min) pour en achever la dispersion dans le mélange. On ajoute alors 1,92 g de dilaurate de dibutylétain (0,26 mmol d'étain/100 g de produit) et 18 g de 3-aminopropyltriéthoxysilane. Après 4 min de mélange à 400 Tr/min, on diminue la vitesse d'agitation à 130 15 Tr/min et on dégaze le mélange sous vide à 50 mbar. La préparation est alors transférée dans un récipient pour stockage.

#### VII - Exemple 6

- On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de 20 dibutylétain par 1,49 g (soit 0,26 mmol d'étain pour 100g de mastic) du catalyseur  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \text{Sn}(\text{OOC-C}_{11}\text{H}_{23})]_2\text{O}$  (commercialisé par Goldschmidt sous la référence Tegokat 225).

#### VIII - Exemple 7

- 25 On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de dibutylétain par 1,73 g (soit 0,26 mmol d'étain pour 100g de mastic) du catalyseur  $\text{Bu}_2\text{Sn}[\text{OOCCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]_2$

#### IX - Exemple comparatif 8

On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de dibutylétain par 1,1 g (soit 0,26 mmol d'étain pour 100g de mastic) de diacétate de dibutylétain.

5 **X - Exemple 9**

On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de dibutylétain par 1,92 g (soit 0,26 mmol d'étain pour 100g de mastic) de maléinate-ester de dibutylétain (Metatin 725, société Acima, ou GB-A-1 009 368).

10 **XI - Exemple comparatif 10**

On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de dibutylétain par 1,73 g (soit 0,26 mmol d'étain pour 100g de mastic) de néodécanoate de dibutylétain.

15 **XII - Exemple 11**

On reprend l'essai de l'exemple 1 en remplaçant 2,88 g de dilaurate de dibutylétain par 2,23 g (soit 0,38 mmol d'étain pour 100g de mastic) du catalyseur de l'exemple 6.

20 **XIII - Exemple 12**

On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de dibutylétain par 2,59 g (soit 0,38 mmol d'étain pour 100g de mastic) du catalyseur de l'exemple 7.

25 **XIV – Résultats pour les exemples 5 à 12 :**

1/ Dans le tableau ci-dessous sont reportés les résultats de dureté mesurée sur une éprouvette de 6 mm d'épaisseur après 1 semaine de réticulation à 23°C, 50% HR.

Essai	Taux d'étain (mmol/100g)	Dureté initiale, Shore A	Perte de dureté après stockage 6 mois, %	Stabilité
Exemple 5	0,26	16	100	Non
Exemple 6	0,26	16	19	Oui
Exemple 7	0,26	17	24	Oui
Exemple 8	0,26	18	83	Très faible
Exemple 9	0,26	13	8	oui
Exemple 10	0,26	17	53	Faible
Exemple 11	0,38	15	100	Non
Exemple 12	0,38	20	100	Non
			61	Faible

## 2/ Cinétique de prise :

Essai	Taux d'étain (mmol/100g )	Ratio dureté 24h/dure té 7j Etat initial	Vitesse suffisante à l'initial	Ratio dureté 24h/dureté 7j Après 6 mois à TA	Vitesse suffisante après 6 mois
Exemple 5	0,26	69	Oui	/	instable
Exemple 6	0,26	94	Oui	54	Oui
Exemple 7	0,26	94	Oui	62	Oui
Exemple 8	0,26	83	Oui	0	Non
Exemple 9	0,26	65	Oui	47	oui
Exemple 10	0,26	65	Oui	0	Non
Exemple 11	0,38	0	Non	/	Instable
Exemple 12	0,38	80	Oui	/	Instable
				0	Non

5

## 3/ Conclusions :

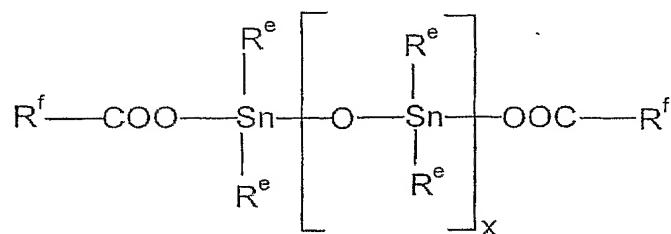
Les catalyseurs selon l'invention (exemples 6, 7 et 9) améliorent la stabilité à 6 mois des compositions. Ceux des exemples 6 et 7 se révèlent les plus performants. Cependant il apparaît nécessaire de respecter une teneur maximale

en catalyseur, qui est fixée à environ 0,35 mmol d'étain pour 100 g de composition.

Il doit être bien compris que l'invention définie par les revendications  
5 annexées n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers indiqués dans la description ci-dessus, mais en englobe les variantes qui ne sortent ni du cadre ni de l'esprit de la présente invention.

## REVENDICATIONS

1. Composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante stable au stockage en l'absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, 5 composition comprenant au moins un polyorganopolysiloxane POS linéaire réticulable, une charge minérale et un catalyseur de réticulation **C** de formule (C):



dans laquelle :

- $\text{R}^e$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_8$
- 10 -  $x$  est 0 ou 1,
- lorsque  $x$  est 1,  $\text{R}^f$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , comportant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène, et éventuellement comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther,
- 15 - lorsque  $x$  est 0,  $\text{R}^f$ , identiques ou différents, représentent un radical hétéroalkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , comportant un ou plusieurs O, et éventuellement comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther,
- 20 le catalyseur étant présent en quantité correspondant à de 0,05 à 0,35 mmol d'étain pour 100 g de composition.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la quantité de catalyseur correspond à de 0,15 à 0,32 mmol d'étain pour 100 g de composition.

25

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, comprenant un catalyseur de formule  $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOC-C}_{11}\text{H}_{23})_2\text{O}]$ .

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant un catalyseur de formule  $Bu_2Sn[OOCCH_2(OCH_2CH_2)_3OCH_3]_2$ .

5 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant un catalyseur de formule  $Bu_2Sn(OOCCH=CHCOOR)_2$ , R étant un radical alkyl en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, éventuellement ramifié.

10 6. Composition selon la revendication 5, comprenant un mélange d'au moins deux composés de formule  $Bu_2Sn(OOCCH=CHCOOR)_2$  comportant des radicaux R ayant des nombres d'atomes de carbone différents.

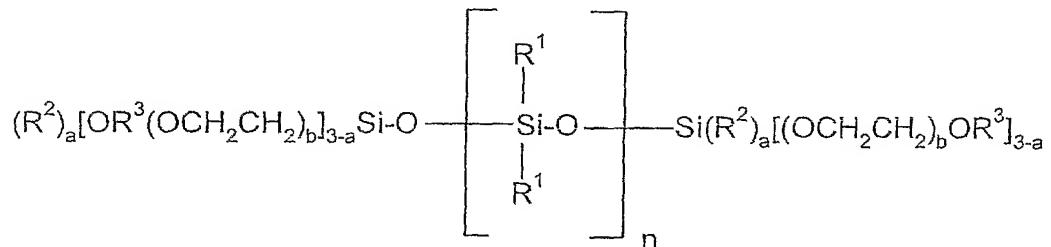
15 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant comme unique catalyseur de réticulation, un composé de formule (C).

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la réticulation est catalysée par un mélange d'au moins deux composés de formule (C).

20

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant :

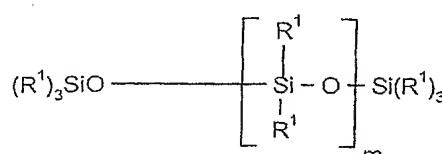
-A- au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable A de formule :



dans laquelle :

25 - les substituants R<sup>1</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C<sub>1</sub> à C<sub>13</sub>, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;

- les substituants R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C<sub>1</sub> à C<sub>13</sub>, substitué ou non substitué, aliphatique, cyclique ou aromatique ;
  - les substituants R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> ou un cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub>
- 5            - n a une valeur suffisante pour conférer au POS A une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- a est zéro ou 1 ;
  - b est zéro ou 1
- 10            -B- éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane B fonctionnalisée par au moins un radical alcoxy (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>OR<sup>3</sup> avec b et R<sup>3</sup> répondant à la définition donnée supra et présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formules (R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> (motif M), (R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> (motif D), R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub> (motif T) et SiO<sub>2</sub> (motif Q), l'un au moins de
- 15            ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux R<sup>1</sup>, identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (A), ladite résine ayant une teneur pondérale en radicaux (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>OR<sup>3</sup> allant de 0,1 à 10 %, étant entendu qu'une partie des radicaux R<sup>1</sup> sont des radicaux (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>OR<sup>3</sup> ;
- 20            -C- le catalyseur de réticulation selon l'invention;
- 25            -D- éventuellement au moins un réticulant D de formule :
- $$(R^2)_aSi[(OCH_2CH_2)_bOR^3]_{4-a}$$
- avec R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, a et b tels que définis ci-dessus,
- E- éventuellement au moins un polydiorganosiloxane E linéaire non réactif et non fonctionnalisé de formule :



25

dans laquelle :

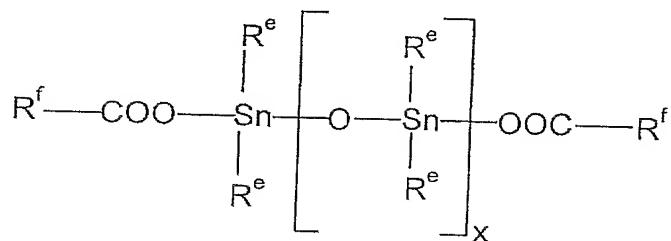
- les substituants R<sup>1</sup>, identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane A ;

- m a une valeur suffisante pour conférer au polymère de formule (E) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;
- F- une charge minérale F, notamment charge de renfort et/ou de bourrage, de préférence à base de silice ;
- 5 - H- éventuellement au moins un agent auxiliaire H.

10. Elastomère susceptible d'adhérer sur différents substrats et obtenu par réticulation et durcissement de la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

10

11. Utilisation d'au moins un composé de l'étain C de formule (C):



dans laquelle :

- R<sup>e</sup>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>
- 15 - x est 0 ou 1,
- lorsque x est 1, R<sup>f</sup>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, comportant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène, et éventuellement comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther,
- 20 - lorsque x est 0, R<sup>f</sup>, identiques ou différents, représentent un radical hétéroalkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, comportant un ou plusieurs O, et éventuellement comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther,
- 25 comme catalyseur de réticulation par polycondensation, d'une composition d'élastomère silicone monocomposant alcoxy ne comportant pas d'autre

catalyseur de polycondensation, le catalyseur étant utilisé en quantité correspondant à de 0,05 à 0,35 mmol d'étain pour 100 g de la composition.

12. Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle le composé de  
5 formule (C) est choisi parmi :

- $[Bu_2Sn(OOC-C_{11}H_{23})]_2O$
- $Bu_2Sn[OOCCH_2(OCH_2CH_2)_3OCH_3]_2$
- $Bu_2Sn(OOCCH=CHCOOR)_2$ , R étant un radical alkyl en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, éventuellement ramifié.

10

- 13. Utilisation selon la revendication 11 ou 12, dans laquelle la quantité de catalyseur correspond à de 0,15 à 0,32 mmol d'étain pour 100 g de composition.

15



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

**INPI** 0 825 83 85 87  
0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

reçue le 05/03/04

## BREVET D'INVENTION

### CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235\*03

### DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1.1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)	BFF 03P0579		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03 15286		
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
Composition polyorganosiloxane monocomposante réticulant en élastomère silicone			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
RHODIA			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>			
<b>1</b> Nom		CHAUSSADE	
Prénoms		Marc	
Adresse	Rue	24, rue Billon	
	Code postal et ville	69100 VILLEURBANNE	
Société d'appartenance (facultatif)		FRANCE	
<b>2</b> Nom		GUENNOUNI	
Prénoms		Nathalie	
Adresse	Rue	5, rue de la Fondation Dorothée Petit	
	Code postal et ville	69540 TRIGNY	
Société d'appartenance (facultatif)		FRANCE	
<b>3</b> Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	69100	
Société d'appartenance (facultatif)			
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b>		Paris, le 5 mars 2004	
<b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b>			
<b>OU DU MANDATAIRE</b>			
<b>(Nom et qualité du signataire)</b>			
Ph. BLOT		Philippe Blot	
n° 98-0404			



FR2004/013327

